

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 832 995

(21) N° d'enregistrement national :

01 15647

(51) Int Cl<sup>7</sup> : B 82 B 3/00, B 32 B 15/00, C 01 B 31/02, 33/06, 35/14

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 04.12.01.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : THALES Société anonyme — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 06.06.03 Bulletin 03/23.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : LEGAGNEUX PIERRE, PRIBAT DIDIER et NEDELLEC YANNIG.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : THALES "INTELLECTUAL PROPERTY".

(54) PROCÉDÉ DE CROISSANCE CATALYTIQUE DE NANOTUBES OU NANOFIBRES COMPRENANT UNE BARRIÈRE DE DIFFUSION DE TYPE ALLIAGE NiSi.

(57) L'invention concerne un procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat comportant au moins une couche supérieure en un premier matériau, caractérisé en ce qu'il comprend :

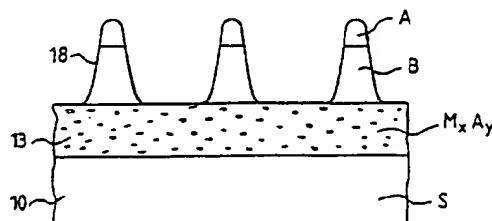
- la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière constituée d'un alliage du premier matériau et d'un second matériau, ledit alliage étant stable à une première température;

- la formation de plots de catalyseur constitués du second matériau, à la surface de la couche d'alliage;

- la croissance de nanotubes ou nanofibres à une seconde température inférieure à ladite première température.

La couche d'alliage, permet une croissance efficace des nanotubes/nanofibres à partir de plots de catalyseur à la surface de ladite couche d'alliage. En effet la couche d'alliage constitue une barrière de diffusion vis-à-vis du catalyseur sur le substrat de croissance, stable à la température de croissance catalytique des nanotubes/ nanofibres.

Applications: nanotechnologie, dispositifs à émission de champ.



FR 2 832 995 - A1



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

De manière classique, la réalisation de nanotubes ou nanofibres est effectuée par croissance à partir de plots de catalyseurs de faibles dimensions qui peuvent être définis par lithographie. La Figure 1 illustre une telle croissance. A partir d'un substrat 1, on effectue des ouvertures submicroniques (de préférence de l'ordre de 100nm) dans une résine 2, (Figure 1a). Puis on dépose du catalyseur en couche mince 3, sur une épaisseur inférieure à environ 10nm (Figure 1b). Après une étape de dissolution de la résine (Figure 1c), on obtient des plots de catalyseurs de diamètre équivalent au diamètre des ouvertures de la résine. On procède alors à la croissance de nanotubes ou nanofibres (Figure 1c).

Les méthodes de préparation sont : la décharge électrique, la pyrolyse, les méthodes par voie physique telle que l'ablation laser et les méthodes par voie chimique CVD (chemical vapor deposition) ou PECVD (Plasma enhanced CVD).

La méthode qui semble la mieux adaptée pour l'application cathode à effet de champ est la méthode PECVD qui est assistée par plasma DC (plasma continu), RF (radio fréquence) ou microonde. En effet, elle permet l'obtention de nanotubes et nanofibres orientés perpendiculairement par rapport au substrat.

Les nanotubes ou nanofibres montrés sur toutes les figures de la demande sont dessinés de façon schématique. Les nanotubes contrairement aux nanofibres sont creux

Par exemple, dans le cas de nanotubes de carbone, le diamètre des nanotubes est proche de celui de la particule de catalyseur. Du fait de la forme allongée que prend cette particule (voir Figure 1d) en matériau B (pouvant être C, SiC, BN, ....), son diamètre est plus faible que celui des plots préalablement définis par lithographie.

Néanmoins, si lors de l'étape de mise en température du substrat ou support, les agrégats de catalyseur diffusent ou sont dissous dans le substrat ou support, il n'y aura pas alors de croissance de nanotubes/nanofibres. Il est donc primordial de déposer une barrière de diffusion efficace préalablement au dépôt du catalyseur. Si la barrière est peu efficace, la croissance des nanotubes/nanofibres sera mal contrôlée.

Les barrières de diffusion utilisées actuellement sont généralement la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et le nitrate de titane (TiN).  $\text{SiO}_2$  est une

excellente barrière mais c'est un matériau isolant et donc peu adapté dans le cas où il est nécessaire de connecter électriquement les nanotubes. On notera que SiO<sub>2</sub> peut cependant être utilisé en couche très mince (2-4 nm) et que dans ce cas, le passage du courant peut s'effectuer par effet tunnel.

5 SiO<sub>2</sub> se dégrade rapidement lors du passage du courant électrique et il perd alors ses propriétés isolantes. Le TiN est aussi une excellente barrière de diffusion mais uniquement pour des températures de croissance de nanotubes inférieures à 700°C. En effet à partir de 700°C, l'azote constituant le TiN exodiffuse et le matériau perd alors ses propriétés de barrière de diffusion.

10 Dans ce contexte, l'invention propose d'utiliser des barrières de diffusion originales destinées à la croissance catalytique de nanotubes et nanofibres, et adaptées aux catalyseurs de type nickel, cobalt, fer, platine, yttrium ou de tout autre alliage basé sur l'un au moins de ces composants.

15 Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat comportant au moins une couche supérieure en un premier matériau, caractérisé en ce qu'il comprend :

20 - la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière constituée d'un alliage du premier matériau et d'un second matériau, ledit alliage étant stable à une première température ;

25 - la formation de plots de catalyseur constitués du second matériau, à la surface de la couche d'alliage ;

- la croissance de nanotubes ou nanofibres à une seconde température inférieure à ladite première température.

30 Selon une variante de l'invention, la formation de la couche barrière comprend le dépôt d'une couche constituée du second matériau, à la surface de la couche supérieure constituée du premier matériau, puis le recuit à ladite première température.

35 L'invention consiste ainsi à déposer une couche mince de second matériau constitutif du catalyseur, sur la couche supérieure de premier matériau, puis à effectuer un recuit à une température supérieure ou égale à la température de croissance des nanofibres/nanotubes. On forme ainsi un alliage stable à la température de recuit T, et donc à la température de

croissance  $T_c$  des nanotubes/nanofibres (on a  $T_c < T_r$ ). De ce fait, lorsque l'on utilise ultérieurement des plots de catalyseur, ceux-ci ne réagissent pas avec l'alliage formé préalablement et permettent une croissance catalytique de nanotubes/nanofibres, efficace.

5 Selon une variante de l'invention le procédé comprend le dépôt d'une couche de catalyseur constituée du second matériau à la surface de la couche d'alliage puis la gravure locale de ladite couche de catalyseur de manière à définir les plots de catalyseurs.

10 Avantageusement on peut avoir préalablement réaliser des plots de résine sur la couche d'alliage.

Selon une variante de l'invention, le premier matériau et le substrat sont de nature identique.

15 Selon une autre variante de l'invention le premier matériau et le substrat sont de nature différente. Dans ce cas, avantageusement si la couche supérieure de premier matériau comporte un premier nombre d'atomes  $N_M$ , et la couche de second matériau comporte un second nombre d'atomes  $N_A$ , en réglant  $N_M/N_A < x/y$  avec  $x$  et  $y$  fractions molaires de l'alliage  $M_xA_y$ , on parvient lors de la formation de l'alliage, avec le second matériau en excès (par rapport à la formation de l'alliage) à former directement des plots 20 de catalyseur dudit second matériau. Dans ce cas on peut s'affranchir du dépôt ultérieur d'une couche de catalyseur pour former des plots de catalyseur en vue de la formation des nanotubes/nanofibres.

Avantageusement le premier matériau peut-être du silicium ou un métal.

25 Lorsque la couche d'alliage est obtenue après dépôt d'une couche de second matériau sur la couche supérieure à la surface du substrat et recuit de l'ensemble, cette couche d'alliage peut typiquement avoir une épaisseur comprise entre environ une dizaine de nanomètres et une centaine de nanomètres.

30 L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- les figures 1a-1d illustrent les étapes d'un procédé de croissance catalytique de nanofibres/nanotubes, selon l'art connu,

- les figures 2a-2e illustrent les étapes d'un exemple de procédé de croissance de nanotubes/nanofibres selon l'invention,
- les figures 3a-3c illustrent les étapes d'un second exemple de procédé de croissance de nanotubes/nanofibres selon l'invention.

5

Selon l'invention le procédé de croissance de nanotubes/nanofibres comprend la réalisation d'une couche barrière vis-à-vis d'une couche de catalyseur, nécessaire à la croissance des nanotubes/nanofibres.

10

Selon une variante de l'invention, le procédé comprend la réalisation d'une couche de cobalt d'environ une cinquantaine de nanomètres à la surface d'une couche de silicium, pour réaliser l'alliage  $\text{CoSi}_2$ .

15

La Figure 2 illustre un premier exemple de procédé selon l'invention, dans lequel le substrat et le matériau de la couche supérieure sont de nature différente. (Néanmoins selon d'autres variantes de l'invention, le substrat S peut être lui-même en matériau M).

20

Selon une première étape, la couche barrière est réalisée par le dépôt préalable d'une couche 12 de matériau A à la surface d'une couche 11 supérieure de matériau M elle-même à la surface d'un substrat S (figure 2a).

On procède alors à une opération de recuit à une température  $T_r$  qui permet la formation d'une couche 13 d'alliage  $\text{M}_x\text{A}_y$  (Figure 2b).

25

De manière classique, on dépose alors une couche 14 de résine 2, que l'on grave. Puis on dépose une couche 15 de matériau catalyseur A (Figure 2c). Après retrait de la résine et excédent de matériau catalyseur A (Figure 2d), on définit des plots 16 de catalyseur A. On procède alors à la croissance des nanotubes 18 d'un matériau B à une température  $T_c$  inférieure à la température  $T_r$ , (Figure 2e), le matériau B pouvant être de type C, SiC, BN...

30

La Figure 3 illustre un second exemple de procédé selon l'invention dans lequel le choix judicieux des quantités de matériau de catalyseur et de premier matériau permettent de former simultanément une couche d'alliage  $\text{M}_x\text{A}_y$  et des plots de catalyseur en matériau A.

35

A titre d'exemple on peut citer qu'une couche en matériau M en silicium d'épaisseur 185 Å et une couche en matériau A en nickel d'épaisseur 100 Å, forme à 750°C une couche uniforme d'alliage NiSi. Un défaut de silicium ou un excès de nickel permettent à cette même température de

former une couche d'alliage NiSi avec des plots résiduels en surface de Ni qui pourront directement être utilisés pour la croissance de nanotubes.

Ainsi selon la Figure 3a, on dépose comme dans l'exemple illustré en Figure 2a une couche 11 de matériau M à la surface du substrat S, puis une couche 12 de matériau A à la surface de la couche 11. Les matériaux M et le substrat S doivent être de nature différente pour permettre de maintenir le matériau A en excès par rapport au matériau M.

L'opération de recuit permet la formation simultanée d'une couche 13 d'alliage  $M_xA_y$  et de plots 17 de catalyseur correspondant à l'excès de matériau A par rapport au matériau M lors de la formation de l'alliage (Figure 3b).

On procède alors de manière classique à la croissance de nanofibres/nanotubes 18 à partir desdits plots de catalyseur (Figure 3c).

Exemple de procédé de croissance de nanotubes selon l'invention :

1<sup>er</sup> exemple :

Matériau M : Silicium

Matériau A : Nickel

Dans le cas d'un substrat de silicium ou d'une couche mince de silicium déposé sur un substrat, on dépose une couche mince de nickel sur le silicium. On effectue alors une opération de recuit à 750°C de façon à fournir le composé NiSi.

L'ajout de platine permet d'éviter la formation de l'alliage  $NiSi_2$  et donc d'obtenir uniquement le composé NiSi (J.F. Liu et al., J. Appl. Phys. Vol. 90 p. 745 (2001)). L'alliage NiSi constitue alors une barrière de diffusion efficace pour le nickel, si la température de croissance de nanotubes est inférieure à 750 °C. Notons que la croissance localisée et orientée de nanotubes de carbone peut être obtenue à 700°C (K.B.K. Teo et al., Appl. Phys. Lett. Vol. 79 p. 1534 (2001)).

On peut aussi effectuer le recuit à 850°C de façon à former  $NiSi_2$  qui constitue une barrière de diffusion pour des nanotubes/nanofibres dont la température de croissance est inférieure à 850°C.

Une température de croissance des nanotubes plus élevée (~800°C au lieu de 700°C) permet généralement d'obtenir des nanotubes de meilleure qualité cristalline et donc caractérisés par de meilleures propriétés électriques.

Après réalisation d'une barrière de diffusion NiSi (formée à 750°C) ou NiSi<sub>2</sub> (formée à 850°C), on peut alors effectuer la croissance localisée et orientée de nanotubes de carbone à une température de 700°C. Afin d'obtenir la croissance d'un seul nanotube par plot de catalyseur, on définit par lithographie des plots de Nickel de diamètre de l'ordre de 100 nm et d'épaisseur 10 nm. La croissance peut alors être effectuée à 700°C dans un réacteur CVD assisté par un plasma DC (continu) avec une tension de l'ordre de 600 Volts. Un mélange gazeux contenant de l'acétylène et de l'ammoniaque (~20% d'acétylène) à une pression d'environ 5 Torr permet alors d'obtenir une croissance orientée et sélective de nanotubes de carbone (K.B.K. Teo et al., Appl. Phys. Lett. Vol. 79 p. 1534 (2001)).

2<sup>ème</sup> exemple :

Matériau M : Silicium

Matériau A : Cobalt

Selon ce second exemple, on réalise le dépôt d'une couche de cobalt à la surface d'une couche de silicium. Pour obtenir un alliage homogène de CoSi<sub>2</sub> et donc éviter la formation de la phase CoSi, on peut avantageusement effectuer le recuit à une température supérieure à 600°C.

Une épaisseur de l'ordre de 30 à 60nm de cobalt permet d'obtenir après recuit à 800°C l'alliage CoSi<sub>2</sub> (Y. J. Yoon, J. Vac. Sci. Technol. B17 p.627 (1999)). Ce composé formé à 800°C devient alors une barrière de diffusion efficace pour le catalyseur en cobalt, si la température de croissance des nanotubes est inférieure à 800°C.

3<sup>ème</sup> exemple :

Matériau M : Silicium

Matériau A : Fer

On peut avantageusement former une couche barrière en FeSi<sub>2</sub>, à partir du recuit à 700°C d'une couche de fer à la surface de silicium. Cette

couche barrière peut être utilisée pour la croissance de nanotubes/nanofibres à des températures inférieures à 700°C.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres sur un substrat (S) comportant au moins une couche supérieure (11) en un premier matériau (M), caractérisé en ce qu'il comprend :
  - la formation à la surface de la couche supérieure, d'une couche barrière (13) constituée d'un alliage ( $M_xA_y$ ) du premier matériau (M) et d'un second matériau (A), ledit alliage étant stable à une première température ;
  - la formation de plots de catalyseur (16, 17) constitués du second matériau (A), à la surface de la couche d'alliage ;
  - la croissance de nanotubes ou nanofibres (18) à une seconde température inférieure à ladite première température.
- 15 2. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 1, caractérisé en ce que la formation de la couche barrière comprend le dépôt d'une couche (12) constituée du second matériau (A), à la surface de la couche supérieure (11) constituée du premier matériau, puis le recuit à ladite première température.
- 20 3. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - le dépôt d'une couche de catalyseur (15), constituée du second matériau (A) à la surface de la couche d'alliage ( $M_xA_y$ )
  - la gravure locale de ladite couche de catalyseur, de manière à définir des plots de catalyseur (16).
- 25 4. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier matériau et le substrat sont de nature identique.
- 30 5. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le premier matériau et le substrat sont de nature différente.

6. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche supérieure (11) de premier matériau comportant un premier nombre d'atomes  $N_M$ , la couche (12) de second matériau comportant un second nombre d'atomes  $N_A$ , les nombres 5  $N_M$  et  $N_A$  sont tel que  $N_M/N_A < x/y$  avec  $x$  et  $y$  fractions molaires de l'alliage  $M_xA_y$ .

7. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le premier matériau est du 10 silicium ou un métal.

8. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 7, caractérisé en ce que le second matériau est de type nickel, fer ou cobalt.

15

9. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon la revendication 8, caractérisé en ce que le premier matériau est du silicium, le second matériau est du nickel et la formation de l'alliage  $NiSi$  est effectuée en présence de platine.

20

10. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la couche de second matériau a une épaisseur comprise entre environ 10 nanomètres et 100 nanomètres.

25

11. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres, selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'une couche de cobalt d'environ une cinquantaine de nanomètres à la surface d'une couche de silicium, pour réaliser l'alliage  $CoSi_2$ .

30

12. Procédé de croissance de nanotubes ou nanofibres, selon les revendications 7 et 8, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'un alliage  $FeSi_2$ .

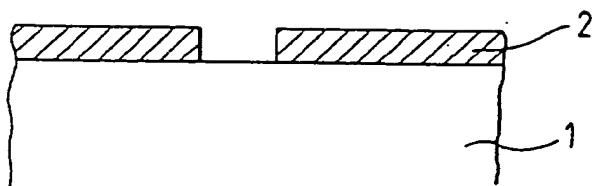


FIG. 1a

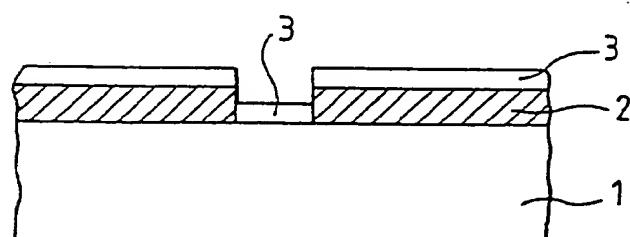


FIG. 1b

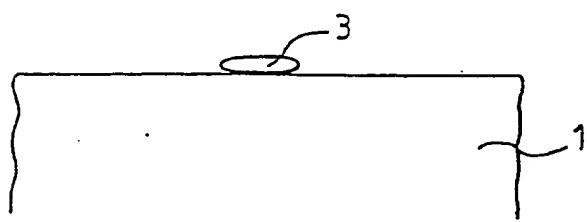


FIG. 1c

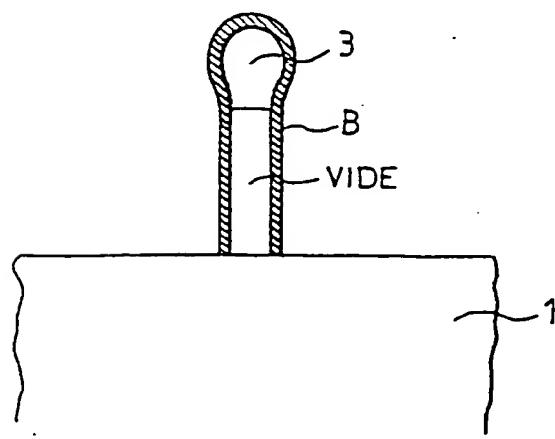


FIG. 1d

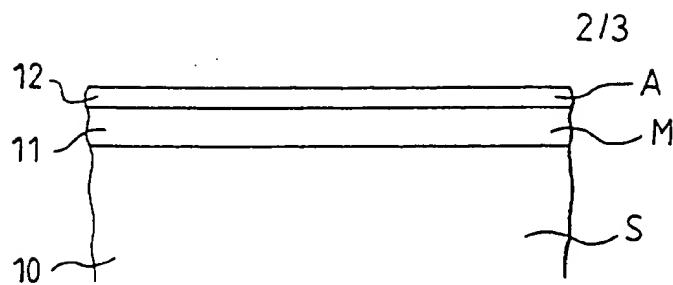


FIG. 2a

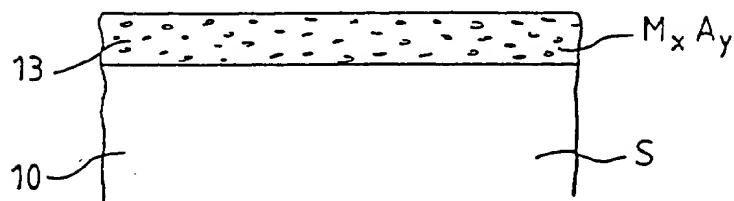


FIG. 2b

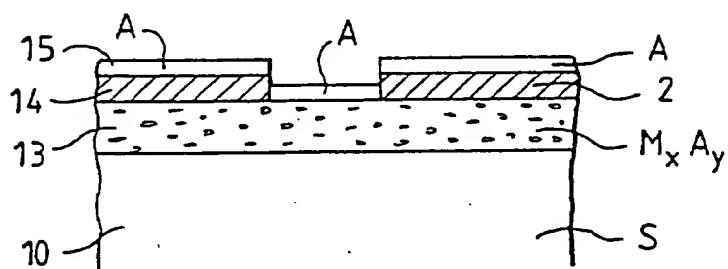


FIG. 2c

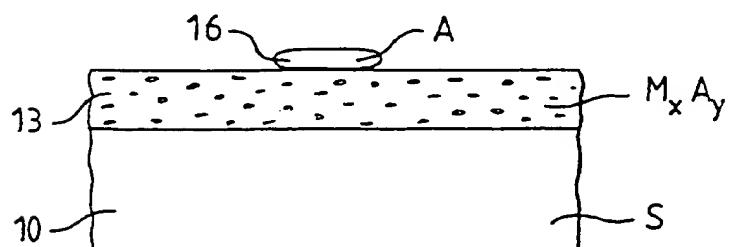


FIG. 2d

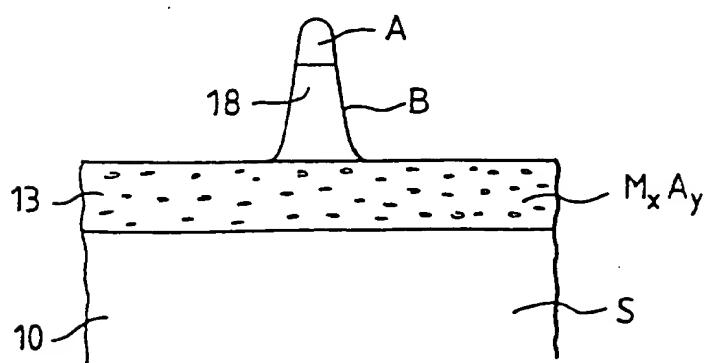


FIG. 2e

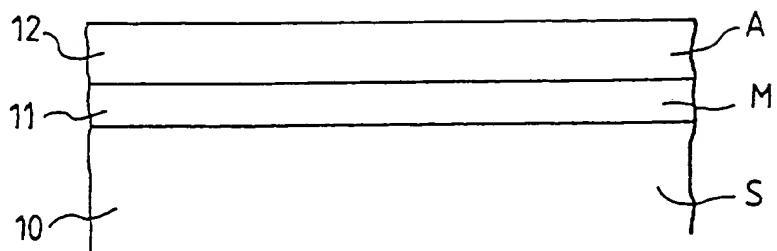


FIG. 3a

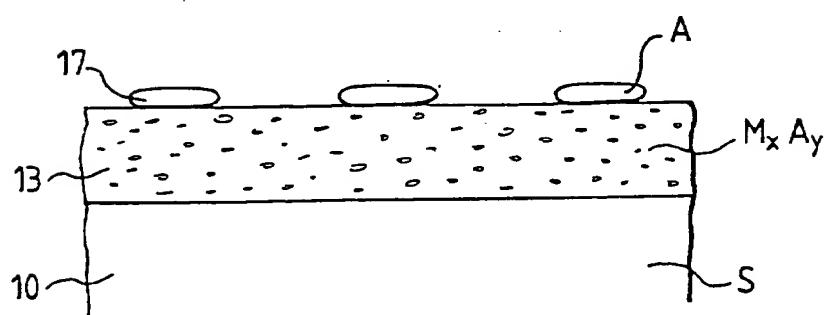


FIG. 3b

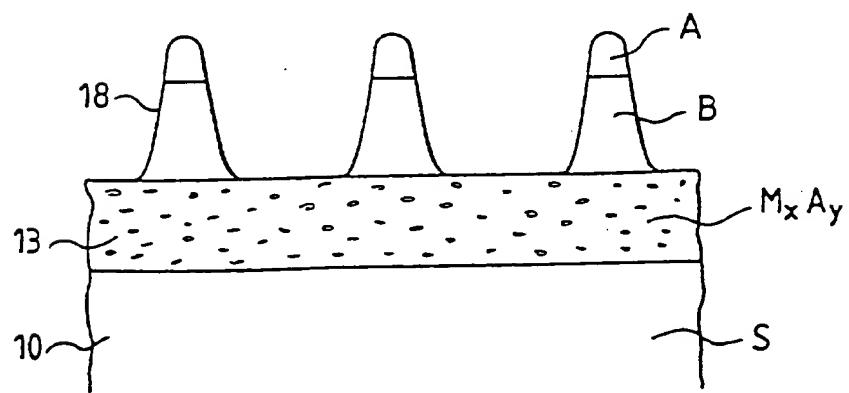


FIG. 3c



# RAPPORT DE RECHERCHE

## PRÉLIMINAIRE

2832995

N° d'enregistrement  
nationalFA 612614  
FR 0115647établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 1 129 990 A (LUCENT TECHNOLOGIES INC) 5 septembre 2001 (2001-09-05) * revendications 1,8-11,15,18 * * page 4, ligne 47 - page 5, ligne 52 * * figures 2A-2E *	1-4,7,8, 10-12	B82B3/00 B32B15/00 C01B31/02 C01B33/06 C01B35/14
A	EP 1 059 266 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;LEE CHEOL JIN (KR)) 13 décembre 2000 (2000-12-13) * colonne 4, ligne 21 - ligne 41 *	1	
A	EP 1 046 613 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;JIN JANG (KR)) 25 octobre 2000 (2000-10-25) * revendications 1,3,10 * * colonne 3, ligne 22 - colonne 4, ligne 39 *	1	
A	EP 1 061 043 A (ILJIN NANOTECH CO LTD ;LEE CHEOL JIN (KR)) 20 décembre 2000 (2000-12-20) * revendications 1,2,7,8 * * colonne 4, ligne 12 - ligne 41 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL7)
A	BIRO L P ET AL: "Selective nucleation and growth of carbon nanotubes at the CoSi/sub 2//Si interface" APPLIED PHYSICS LETTERS, 7 FEB. 2000, AIP, USA, vol. 76, no. 6, pages 706-708, XP002214127 ISSN: 0003-6951 * le document en entier *	1	C01B C23C
1			
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur	
19 septembre 2002		Rigondaud, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115647 FA 612614**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 9-09-2002.  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1129990 A	05-09-2001	AU EP JP US	2308501 A 1129990 A1 2001262343 A 2002114949 A1	30-08-2001 05-09-2001 26-09-2001 22-08-2002
EP 1059266 A	13-12-2000	CN EP JP US	1277145 A 1059266 A2 2001020071 A 6350488 B1	20-12-2000 13-12-2000 23-01-2001 26-02-2002
EP 1046613 A	25-10-2000	CN EP JP US	1270920 A 1046613 A2 2000319783 A 6331209 B1	25-10-2000 25-10-2000 21-11-2000 18-12-2001
EP 1061043 A	20-12-2000	CN EP JP	1277147 A 1061043 A1 2001020072 A	20-12-2000 20-12-2000 23-01-2001